

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340263

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl. H01M 10/40
H01M 10/04

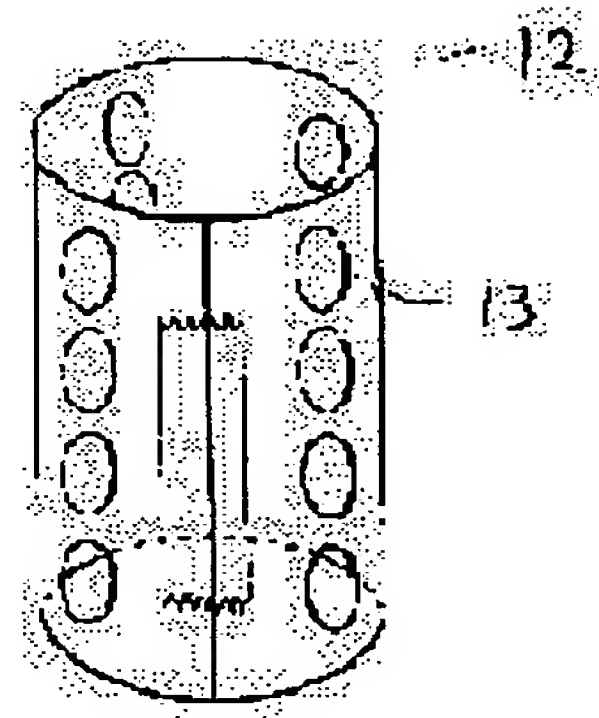
(21)Application number : 11-150226 (71)Applicant : JAPAN STORAGE
BATTERY CO LTD
(22)Date of filing : 28.05.1999 (72)Inventor : SHIZUKI TAKAHIRO
FUKUNAGA TAKAO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To shorten the time for completely infiltrating electrolytic solution and sufficiently infiltrate the solution in the innermost layer of an electrode group by providing an electrolytic solution infiltration part in a side of a cylindrical core which is provided in the central part of the electrode group having a structure winding a positive electrode and a negative electrode via a separator and has electrolytic solution resistance.

SOLUTION: It is desirable to use polyester resin for a core 12 required electrolytic solution resistance. The core 12 having elasticity is desirable and especially effective in a case where an electrode group is constituted as a winding body having a flat circular cross section such as an elliptical shape. For example, the electrode group wound into a circular shape can be smashed into a winding body of an elliptical shape. The core 12 can prevent the winding body from being oppressed, retain its shape, and superiorly hold the adhesion between the electrodes. The polyester resin is preferable for this reason. Preferably, the electrolytic solution infiltration part 13 of the core 12 is constituted by providing a through hole or a cut line and the provision of the cut line is preferable to facilitate the machining.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision]

of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-340263
(P2000-340263A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 8
10/04		10/04	W 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-150226

(22)出願日 平成11年5月28日(1999.5.28)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 志築 隆弘

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

(72)発明者 福永 孝夫

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

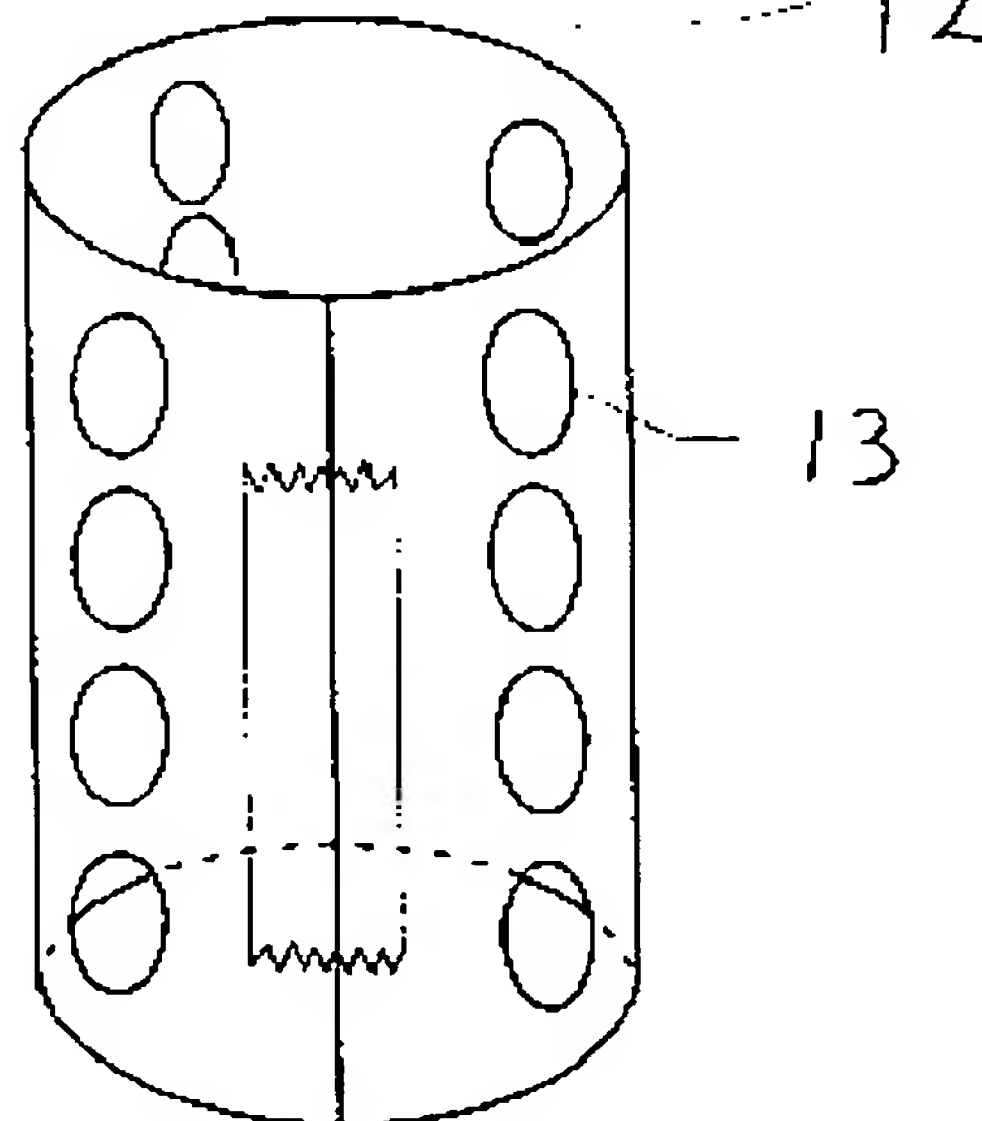
Fターム(参考) 5H028 AA01 AA06 BB08 CC07 CC13
5H029 AJ14 AK03 AL06 AL07 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02
BJ14 CJ04 DJ01 DJ14 EJ12

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】電極群の最内層部への電解液の浸透性を向上させる。

【解決手段】ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂等の材質からなり、耐電解液性と弾性を有する筒状の巻芯の側面部に貫通穴、切れ目等からなる電解液浸透部を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極板と正極板とがセパレーターを介して巻回された構造の電極群を備え、該電極群の中心部に耐電解液性を有する筒状の巻芯を備えた非水電解質二次電池であって、

上記筒状の巻芯の側面部に電解液浸透部を備えていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 負極板がリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料と結着剤とを含む負極合材層を有し、正極板がリチウムと遷移金属との複合酸化物である活物質と導電剤と結着剤とを含む正極合材層を有していることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 電解液浸透部が貫通穴または切れ目であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 巻芯の断面形状が偏平円状の形状を有し、巻芯が弾性を有していることを特徴とする請求項1、2または3記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば電子機器の駆動用電源、メモリ保持電源、電気自動車用電池等として用いることのできる非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水電解質二次電池の発電素子となる電極群は、耐電解液性を有する筒状の巻芯を軸に、正極と負極がセパレーターを介して幾重にも巻回された構造をとっている。この巻回状の電極群は、電極間に隙間が生じないように、できるだけ大きな張力を電極およびセパレーターにかけながら巻回を行うことで得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のごとくこの電極群は大きな張力で巻き締められていることから、電池へ電解液を注入する際に、電解液は電極群の断面部からしか浸透せず、電極合材層あるいはセパレーターの空孔部に電解液が完全に浸透するまでにかなりの時間を必要としていた。さらに、電極群の最内層部は、発電素子の中でも特に巻き締まっていることから、この部分では液が浸透しない部分も発生していた。

【0004】このような問題を解決するために、巻回を行った後、電極群から巻芯を取り除き、電極群の最内層部からも電解液を浸透させるという方法が考えられたが、この場合、電極群の形状保持力が小さくなるという問題が発生するうえ、巻芯を取り除く際に、電極のずれが発生することから、電極群が短絡を起こすという問題が生じていた。

【0005】本発明は、このような問題を解決しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質二次電池は、負極板と正極板とがセパレーターを介して巻回された構造の電極群を備え、該電極群の中心部に耐電解液性を有する筒状の巻芯を備えた非水電解質二次電池であって、上記筒状の巻芯の側面部に電解液浸透部を備えていることを特徴とするものである。

【0007】このように、電解液浸透部を備えた巻芯を用いることによって、電極群の形状保持力は維持され、電極群の最内層部からの電解液の浸透が可能となり、電解液が完全に浸透するまでの時間が短縮され、電極群の最内層部にも十分に液が浸透する。そして、本発明は特に非水電解液二次電池に好適なものとなる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質二次電池としては、負極板がリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料と結着剤とを含む負極合材層を有し、正極板がリチウムと遷移金属との複合酸化物である活物質と導電剤と結着剤とを含む正極合材層を有しているような構造のものが好ましい。

【0009】この場合、負極活物質としては、例えば、ハードカーボン等の低結晶性炭素材料や、人造黒鉛、天然黒鉛等の高結晶性炭素材料を用いることができ、これと共に用いる結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系高分子やその他ゴム系高分子、セルロース系高分子等を用いることができる。

【0010】正極活物質としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物、リチウム含有ニッケル・コバルト複合酸化物等を用いることができ、これと共に用いる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック等を用いることができ、これらと共に用いる結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系高分子やその他ゴム系高分子、セルロース系高分子等を用いることができる。電池に用いられる電解液としては、例えば、その溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等が単独又は二種以上混合されて用いられ、非水電解液の溶質としての電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiB

F₄、LiCF₃SO₃、LiCF₃CF₂SO₃、LiCF₃CF₂CF₂SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等が用いられる。

【0011】そして、巻芯には例えばこれら電解液に対する耐電解液性が要求され、その材質としては、ステンレス鋼や銅などの金属材料を用いることもできるが、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂等を用いるのが良く、好ましくは、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂を用いるのが良く、さらに好ましくは、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を用いるのが好ましく、さらにはポリエステル系樹脂を用いるのが最も好ましい。

【0012】また、本発明の電池で用いる巻芯としては、弾性を有するものが好ましく、特にこの弾性を有する巻芯は、例えば図6に示されるように、断面が長円形状等の偏平円状の形状（円を押さえつけることによって得られるような形状）を有する巻回体として電極群を構成する場合に有効である。その理由は、例えば、円形状に巻いた電極群を後からつぶして長円形状を有する巻回体にすることができるからであって、また、巻芯が断面が長円形状の状態弾性を有していることにより、巻芯により巻回体が圧迫され型崩れを起こしにくく、電極間の密着性も良好に保たれることになるからである。そして、このように弾性を有する巻芯を構成する素材としても、適度な弾性を有し、加工性も良好で安価なポリエステル系樹脂が最適である。

【0013】上記のような素材を用いて巻芯を作製する方法としては、例えば図2、4、5に示されるように電解液浸透部を形成した正方形、長方形、楕円形等のポリエチレンテレフタレート製樹脂のシートや板状体を用意し、これを丸めて筒状にする方法、図3に示されるように予め円筒状に樹脂を成形して作製した巻芯を用い、これに電解液浸透部を形成する方法等を用いることができる。

【0014】巻芯の側面部の電解液浸透部は、例えば、巻芯を微細な孔を有する多孔膜や網や布のような織材で作製することによっても形成することが出来るが、好ましくは、貫通穴または切れ目を設けて構成するのが良く、より好ましくは加工が容易という観点から切れ目を設けて構成するのが良い。

【0015】貫通穴または切れ目を設ける場合、その位置は、例えば、図2、3、4、5に示されるような巻芯の断面中心から均等な4方向に向かう位置に設けるのが良い。そして、貫通穴を設ける場合にはその形状としては、特に円形または略円形が良く、その直径は巻芯の直径の4分の1以下とするのが良く、さらに、このような大きさの穴を巻芯の縦軸方向に4つ以上配列するのが良い。

【0016】また、切れ目を設ける場合には、その長さ

は巻芯の縦軸の2分の1以上で、かつ縦軸長よりも短くなるようにするのが良い。

【0017】

【実施例】以下本発明を実施例に基づき詳述する。正極板2は、厚み0.02mmのアルミ箔の両面にコバルト酸リチウム85重量部と導電剤であるグラファイト7重量部および結着剤としてPTFE8重量部をペースト状にして塗布、乾燥、圧延を施したものである。負極板3は、厚み0.01mmの銅箔の両面に人造黒鉛と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを92対8重量部の組成で混合し、ペースト状にして塗布、乾燥、圧延した後、負極の端部にニッケル製の負極リード6を超音波溶接にて取り付けただけのものである。次に、正極2と負極3とを真空中にて120℃で10時間乾燥し、セパレータ4を介して渦巻き状に巻回した。図1に円筒形非水電解質二次電池の構成例を示す。この図において、(1)は負極端子を兼ねるケース、(2)は正極板、(3)は負極板、(4)はセパレーター、(5)は正極リード、(7)は正極端子、(8)は安全弁、(9)はPTC素子、(10)はガスケット、(11)は絶縁板であり、正極板2とセパレーター4と負極板3とは円筒状の巻芯12を軸に渦巻き状に巻回されてケース内に収納されている。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒の中に六フッ化リン酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものである。巻芯12の材質には、厚さ0.125mmの板状のポリエチレンテレフタレート製の樹脂を使用し、縦方向および横方向に均等に各4個ずつ、計16個の略円形の貫通穴からなる電解液浸透部13を設け、それを図2に示すように円筒状に丸めてポリイミド樹脂性テープで止めたものを巻芯とした。また、巻芯の高さは電極群の高さよりも短くした。本発明の巻芯を適用した渦巻き状電極群を有する有機電解質二次電池を比較例1とする。比較のために、貫通穴を設けなかった巻芯を適用した比較電池を比較例2とする。電池は各条件について10個ずつ作製した。これらの電極群を収納した電池を、真空引きし、電池内の真空度が750mmHg以上の状態で10分間保持した後、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒の中に六フッ化リン酸リチウムを1モル/lの割合で溶解させた電解液を注入した後、封口を行った。次に、これら電池を0.2Cの定電流充電法で、端子電圧が4.1Vに至るまで充電を行った後、つづいて定電圧充電法にもとづき3時間充電を行った。つづいて同じく0.2Cの定電流で、端子電圧が2.75Vに達するまで室温下で放電をおこなった。放電状態で停止した後、電池を解体し、電極群の最内周2巻分の正極、負極およびセパレーターを取り出した。つづいて解体直後のこれらの重量を測定した後、さらにジメチルカーボネートで洗浄後、80℃で3時間乾燥し、これらの重量を再測定した。0.2C放電時の放電容量を下記表1に示す。さ

らに、下記表2に解体直後と、洗浄、乾燥後の電極群最内層部の電極およびセパレーターの重量を示す。

【0018】

【表1】

	放電容量 (A h)
比較例1	3. 5 1
比較例2	3. 3 3

【0019】

【表2】

	解体	直後	洗浄、	乾燥後
	電極 (g)	セパレーター (g)	電極 (g)	セパレーター (g)
比較例1	13. 6 4	0. 6 2	11. 5 9	0. 2 2
比較例2	11. 1 1	0. 1 9	11. 0 8	0. 1 8

【0020】表1より、貫通孔を設けた巻芯を適用した比較例1の方が、放電容量が大きいことが判る。さらに、表2より、解体直後と洗浄、乾燥後の電極およびセパレーターの重量を比較すると、比較例2では差がそれほど観られないが、比較例1においては明確な差が観られた。これらのことは、比較例2の電池においては、電解液が発電素子最内層部にあまり浸透しておらず、その部位の活物質が有効に充放電に利用されずに比較例1よりも放電容量が小さくなり、且つ電極およびセパレーターの重量も洗浄、乾燥後であまり変化がなかったことを示唆している。一方、比較例1においては電解液が、巻芯に設けた貫通孔から電極およびセパレーターの空孔部へ効率よく浸透し、電極群中の活物質のほとんど全てが充放電に活用され、その結果、比較例2よりも大きな放電容量を示し、且つ洗浄、乾燥により、浸透していた電解液が取り除かれ、その減少分が重量変化として現れたものと考えられる。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、電極群の最内層部への電解液の浸透性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒形非水電解質二次電池の構成を示す図である。

【図2】電極群の中心部に挿入された巻芯の構造を示す図である。

【図3】予め成形された樹脂製の巻芯を示す図である。

【図4】縦軸方向に筋状の穴が開孔された円筒形の巻芯を示す図である。

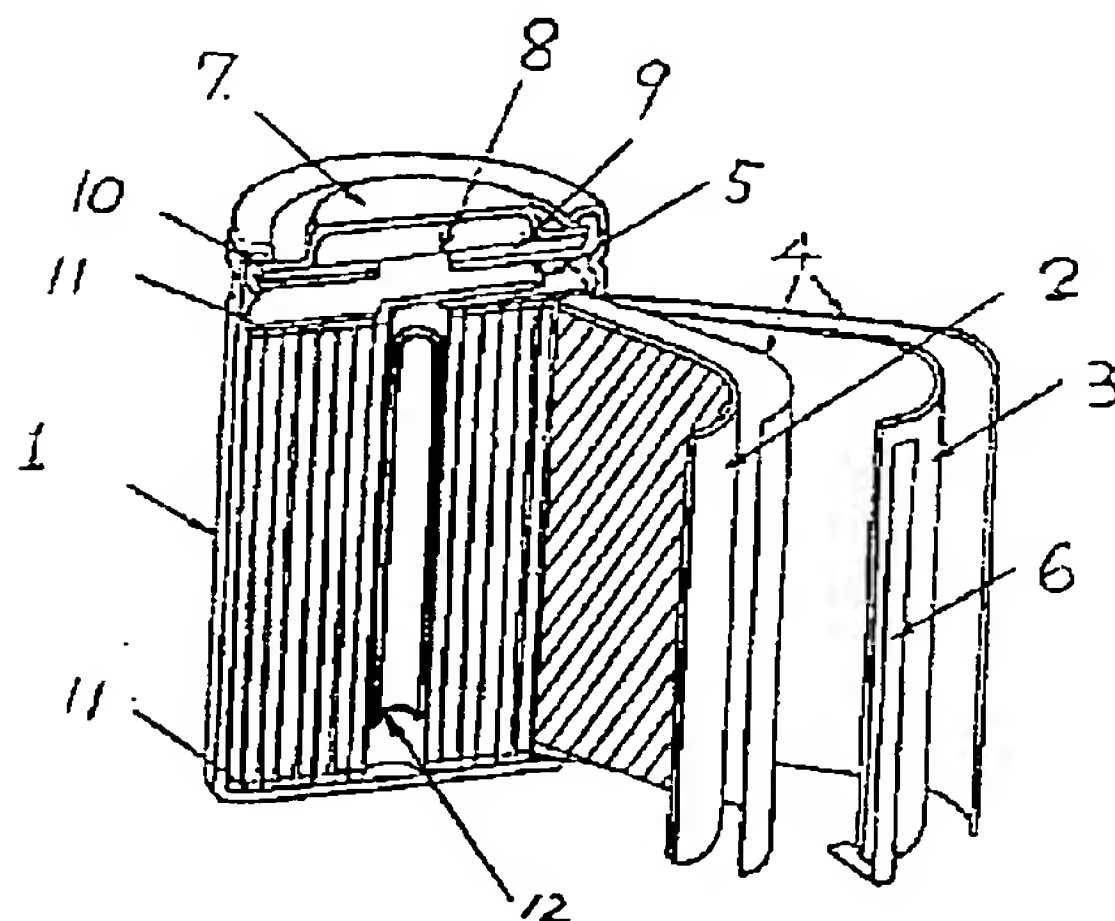
【図5】横軸方向に筋状の穴が開孔された円筒形の巻芯を示す図である。

【図6】断面が偏平円状の巻芯を備えた電池の断面図である。

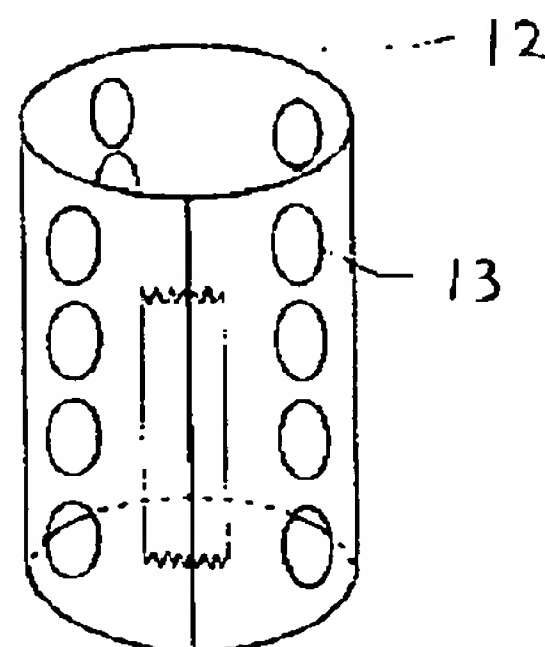
【符号の説明】

12：巻芯 13：電解液浸透部

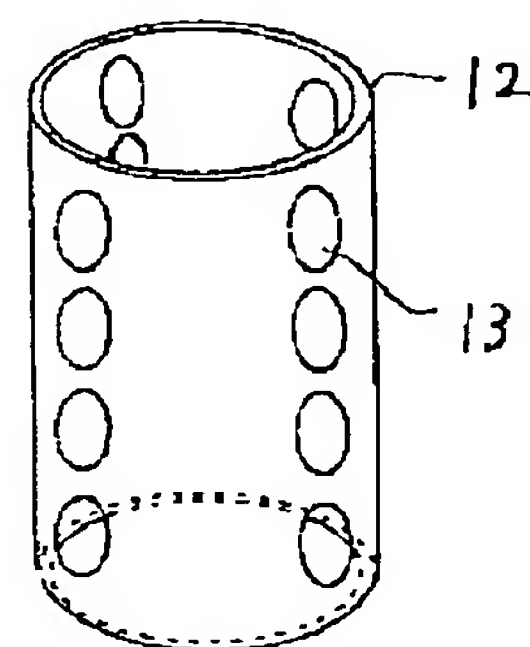
【図1】



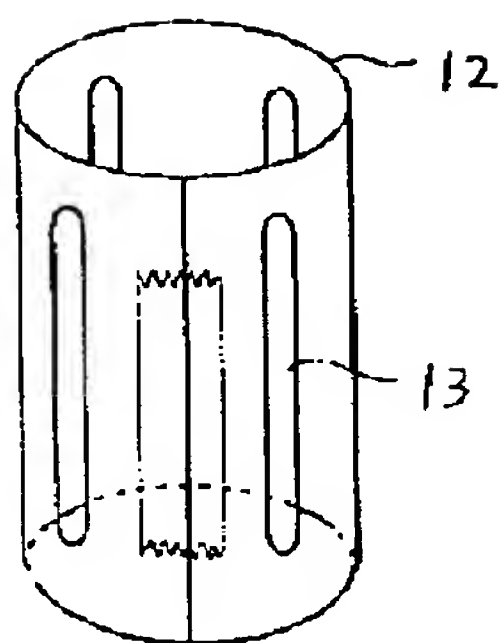
【図2】



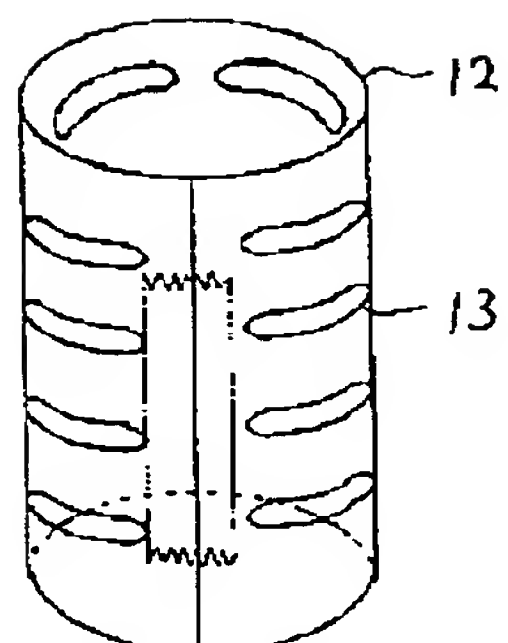
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

